

以磺化杯芳烃为主体的超分子化学研究

林榕光

指导教师 郑兰荪院士 龙腊生教授

厦门大学

厦门大学博硕士论文摘要库

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: B200425004

UDC_____

厦门大学

博士学位论文

以磺化杯芳烃为主体的超分子化学研究

Study on Supramolecular Chemistry of 4-Sulfocalix[n]arene

林榕光

指导教师姓名: 郑兰荪 院士

龙腊生 教授

专业名称: 无机化学

论文提交日期: 2007 年 7 月

论文答辩日期: 2007 年 8 月

学位授予日期: 2007 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2007 年 7 月



Study on Supramolecular Chemistry of 4-Sulfocalix[n]arene

A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of
the Requirements for the Degree of Doctor Philosophy

By

Rong-Guang Lin

Supervised by

Prof. Lan-Sun Zheng & La-Sheng Long

Department of Chemistry

Xiamen University

July, 2007

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。
本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。

2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：

日期： 年 月 日

导师签名：

日期： 年 月 日

厦门大学博士论文摘要库

目 录

中文摘要	I
Abstract	III
第一章 前言	1
1.1 超分子化学简介	1
1.2 杯芳烃概述	2
1.3 杯芳烃的构象	4
1.4 杯芳烃的分子和离子识别	6
1.4.1 对中性有机分子的识别	6
1.4.2 对阳离子的识别	7
1.4.3 对阴离子的识别	8
1.5 水溶性磺化杯芳烃的研究进展	9
1.5.1 磺化杯[4]芳烃	9
1.5.1.1 两亲性层状结构	10
1.5.1.2 分子胶囊结构	13
1.5.1.3 球形和螺旋形的隧道的结构	17
1.5.2 磺化杯[5, 6, 8]芳烃	18
1.6 本论文的选题背景和研究内容	20
参考文献	21
第二章 磺化杯[4]芳烃与金属离子自组装的调控	31
2.1 pH值对磺化杯[4]芳烃与金属离子自组装的调控	32
2.1.1 pH值对形成分子胶囊、二维和三维配位聚合物的调控——磺化杯[4]芳烃与La(III)的配合物的合成与结构	32
2.1.1.1 实验部分	33
2.1.1.2 结果与讨论	35
2.1.2 pH值对形成一维和二维配位聚合物的调控——磺化杯[4]芳烃与Mn(II)的配合物的合成与结构	44
2.1.2.1 实验部分	44

2.1.2.2 结果与讨论	45
2.2 溶剂对磺化杯[4]芳烃与金属离子自组装的调控	55
2.2.1 实验部分	56
2.2.2 结果与讨论	58
参考文献	69
第三章 磺化杯芳烃对金属配合物的包合和自组装性能	73
3.1 磺化杯[4]芳烃对钴的乙二胺配合物的包合与自组装	73
3.1.1 实验部分	74
3.1.2 结果与讨论	76
3.2 磺化杯[4]芳烃对 Cu(II)的吡嗪同系物配合物的包合与自组装	82
3.2.1 实验部分	82
3.2.2 结果与讨论	84
3.3 磺化杯[4]芳烃对 Cu(II)的 2,2'-联吡啶配合物的包合与自组装	96
3.3.1 实验部分	96
3.3.2 结果与讨论	97
参考文献	102
第四章 磺化杯芳烃与瓜环的超分子组装	105
4.1 新型笼状大环主体化合物—瓜环概述	105
4.2 磺化杯芳烃与瓜环的超分子组装	107
4.2.1 实验部分	108
4.2.2 结果与讨论	110
参考文献	115
第五章 总结和展望	117
5.1 总结	117
5.2 展望	123
附录: 攻读博士期间已发表和待发表论文情况	124
致谢	125

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter I Introduction	1
1.1 Brief introduction of supramolecular chemistry.....	1
1.2 Brief Introduction of calixarenes.....	2
1.3 Conformations of calixarenes.....	4
1.4 Molecular and ion recognition of calixarenes.....	6
1.4.1 Neutral organic molecule recognition by calixarenes.....	6
1.4.2 Cation recognition by calixarenes.....	7
1.4.3 Anion recognition by calixarenes.....	8
1.5 Research progress of 4-Sulfocalix[n]arene.....	9
1.5.1 4-Sulfocalix[4]arene.....	9
1.5.1.1 Bilayer clay-type structures.....	10
1.5.1.2 Molecular capsules structures.....	13
1.5.1.3 Nanometer scale spheres and tubules structures.....	17
1.5.2 4-Sulfocalix[5,6,8]arene.....	18
1.6 The background and research contents.....	20
Reference.....	21
Chapter II The self-assembly of complexes controlled by factors.....	31
2.1 The self-assembly of 4-sulfocalix[4]arene-based complexes controlled by pH-value.....	32
2.1.1 pH-Dependent Assembly of Molecular Capsule, 2D and 3D Coordination Polymers.....	32
2.1.1.1 Experimental section.....	33
2.1.1.2 Results and discussion.....	35
2.1.2 pH-Controlled the Formation of 4-Sulfocalix[4]arene-Based 1D and 2D Coordination Polymers.....	44
2.1.2.1 Experimental section.....	44
2.1.2.2 Results and discussion.....	45
2.2 The self-assembly of 4-sulfocalix[4]arene-based complexes controlled by solvent.....	55

2.2.1 Experimental section.....	56
2.2.2 Results and discussion.....	58
References.....	69
Chapter III Molecular recognition and assembly with	
4-sulfocalix[4]arene as receptors.....	73
3.1 Cobalt ion complexes of ethylenediamine recognition by	
4-sulfocalix[4]arene.....	73
3.1.1 Experimental section.....	74
3.1.2 Results and discussion.....	76
3.2 Copper ion complexes of pyrazines homologue recognition by	
4-sulfocalix[4]arene.....	82
3.2.1 Experimental section.....	82
3.2.2 Results and discussion.....	84
3.3 Copper ion complexes of 2,2'-bipyridine recognition by	
4-sulfocalix[4]arene.....	96
3.3.1 Experimental section.....	96
3.3.2 Results and discussion.....	97
References.....	102
Chapter IV 4-sulfocalixarene supramolecular assembly with	
cucurbituril.....	105
4.1 Brief introduction of cucurbituril.....	105
4.2 4-sulfocalix[4,6]arene supramolecular assembly with cucurbit[6]uril.....	107
4.2.1 Experimental section.....	108
4.2.2 Results and discussion.....	110
References.....	115
Chapter V Summary and Outlook.....	117
5.1 Summary.....	117
5.2 Outlook.....	123
Appendix.....	124
Acknowledgements.....	125

摘 要

超分子化学是当前化学、生命科学和材料科学的前沿研究领域之一。近些年来,杯芳烃这一类“新型”的具有独特空穴结构的大环化合物,在超分子化学研究方面取得的成果受到科学工作者的广泛重视,被誉为是继冠醚和环糊精之后的第三代超分子主体化合物。

水溶性磺化杯芳烃呈截锥状结构,它的疏水腔的上缘为磺酸基而下缘是酚羟基,中间的部分为疏水的芳香环。作为一类多功能水溶性的主体化合物,它可以形成两亲性层状、分子胶囊、球形和螺旋形的隧道等奇特的结构,在超分子化学和晶体工程领域已经受到人们的广泛关注。本论文主要以水溶性磺化杯芳烃为研究对象,分别研究了 pH 值和溶剂两种因素对磺化杯[4]芳烃与金属离子自组装的调控、磺化杯芳烃对金属配合物的包合和自组装性能以及磺化杯芳烃与瓜环的超分子组装。具体包括以下内容:

1. 研究 pH 值对磺化杯[4]芳烃与金属离子作用的调控,分为与两种金属离子作用:一种是磺化杯芳烃与三价镧离子在不同的 pH 值下,合成了分子胶囊、二维和三维的三种拓扑结构的化合物,而三维结构的化合物是目前为止发现的第一例三维的镧系金属与磺化杯[4]芳烃的拓扑结构。另一种是磺化杯芳烃与二价锰离子在不同的 pH 值下作用,合成了三个一维链状和一个二维层状的结构。深入探讨了 pH 调控产物结构的作用原因及其调控规律,即由于反应溶液的 pH 值不同,使得磺化杯[4]芳烃与金属离子的配位能力以及配体质子化和去质子化的不同,导致了不同维数的配合物形成。研究了溶剂对磺化杯[4]芳烃与金属镧离子作用的调控,使用不同的溶剂共得到五种不同的化合物,并分析探讨了溶剂的不同对产物结构影响的原因。这些研究为今后定向组装出目标结构化合物奠定了基础。
2. 研究了磺化杯芳烃对过渡金属配合物的包合和自组装、拆分性能:研究磺化杯[4]芳烃对手性钴的乙二胺配合物的包合和拆分,得到两种包合钴的乙二胺配合物的化合物,其中一个化合物的堆积结构与传统的磺化杯[4]芳烃堆积结构不同,是一种涡轮状的堆积方式,但是没有实现对手性对映体分子的拆分;研究磺化杯[4]芳烃与二价铜离子的吡嗪同系物配合物所形成的超分子化合物,合成了五个化合物,分析探讨了吡嗪同系物空间位阻的不同对配合物及

超分子自组装的影响；研究了磺化杯[4]芳烃与二价铜离子和 2,2'-联吡啶所形成的两种不同的一维链状配合物的合成与结构，总结了磺化杯[4]芳烃包合金属配合物的有利条件。

3. 研究了磺化杯芳烃与瓜环的超分子组装，两种磺化杯芳烃（磺化杯[4]芳烃和磺化杯[6]芳烃）分别与六元瓜环作用，首次得到了两个磺化杯芳烃与瓜环通过非共价相互作用力组装的超分子化合物，它们具有奇特新颖的拓扑结构。这种大环主体分子借助非共价相互作用力与另一种大环化合物的超分子组装的现象在超分子化学研究领域是不常见的，是一个非常有意义的研究论题。

关键词：磺化杯芳烃；超分子化学；分子组装。

Abstract

Supramolecular chemistry is one of the most attractive fields in chemistry, life science and materials science. Calixarenes taken as the third general supramolecular compounds have received particular interest of numerous chemists in recent years.

Water-soluble calix[n]arenes, possessing strongly hydrophilic upper and lower rims and a strongly hydrophobic cone-like cavity, have become increasingly important in the field of supramolecular chemistry and crystal engineering in recent decades. As a multifunctional supramolecular synthon, the ubiquitous 4-sulfocalix[n]arene (here after abbreviated as SC[n]A) can form various kinds of supramolecular aggregations which include extended bilayer clay-type structures, molecular capsules, nanometer scale spheres and tubules. The aim of this dissertation is to construct new 4-sulfocalix[n]arene-based coordination complexes. The main contents include the following main points:

1) Twelve 4-sulfocalix[4]arene-based metal complexes, namely, $\text{H}_2[(\text{SC}[4]\text{A})\text{La}(\text{H}_2\text{O})_7]_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{H}(\text{SC}[4]\text{A})\text{La}(\text{H}_2\text{O})_5]_n \cdot 5n\text{H}_2\text{O}$ (2), $[(\text{SC}[4]\text{A})\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)\text{La}(\text{H}_2\text{O})_5]_n \cdot 7n\text{H}_2\text{O}$ (3), $[\text{H}[(\text{SC}[4]\text{A})\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mn}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 6n\text{H}_2\text{O}$ (4), $\{\text{NH}_4[(\text{SC}[4]\text{A})\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mn}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n \cdot 5n\text{H}_2\text{O}$ (5), $[(\text{SC}[4]\text{A})\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_8]_n \cdot 6n\text{H}_2\text{O}$ (6), $(\text{NH}_4)_2\{(\text{SC}[4]\text{A})[\text{Mn}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2]_2\}_n \cdot 6n\text{H}_2\text{O}$ (7), $[\text{H}(\text{SC}[4]\text{A})\text{La}(\text{H}_2\text{O})_5]_n \cdot 11n\text{H}_2\text{O}$ (8), $[\text{H}(\text{SC}[4]\text{A})\text{La}(\text{H}_2\text{O})_5]_n \cdot n\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$ (9), $[\text{H}(\text{SC}[4]\text{A})\text{La}(\text{H}_2\text{O})_5]_n \cdot n\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (10), $[\text{H}(\text{SC}[4]\text{A})\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (11), $[\text{H}(\text{SC}[4]\text{A})\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH})]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (12) were synthesized and structurally characterized. Three La^{3+} /4-sulfocalix[4]arene complexes (1), (2) and (3) were constructed from La^{3+} and 4-sulfocalix[4]arene in different pH conditions, which exhibits “molecular capsule”, two-dimensional and three-dimensional structure respectively, showing clearly the structural response on pH value of the reaction. Three manganese/4-sulfocalix[4]arene complexes (4), (5) and (6) have been synthesized under different pH conditions. Complex (4), which exhibits a one-dimensional (1D) structure, is formed at $[\text{H}^+] = 2 \text{ M}$. Reaction at $\text{pH} = 4$ leads to another one-dimensional (1D) coordination polymer of (5). At $\text{pH} = 5$, a two-dimensional (2D) coordination polymer of complex (6) is formed, showing clearly structural effects on pH response. Five La^{3+} /4-sulfocalix[4]arene complexes (8) to (12) have been synthesized under different solvent conditions. Since the only difference in synthetic condition among complexes (8) to (12) is the solvent of the

reactions, it is clear that solvent of the reaction is of key importance in the assembly of La^{3+} /4-sulfocalix[4]arene complex.

2) Transition metal complexes inserted into various molecular containers represents a rare phenomenon in supramolecular chemistry. Investigation of these types of compounds is very important, because encapsulation can substantially affect the geometry of the guest, its thermal stability, magnetic and photochemical properties, electrochemical behavior and reactivity. Inclusion into macrocyclic hosts may be the best way to stabilize unusual coordination environments and unstable oxidation states of metals, trap short-living reaction intermediates, and solubilize metal complexes in required reaction media. Here we report syntheses and crystal structure of nine new 4-sulfocalix[4]arene-based transition metal complexes, namely, $[(\text{SC}[4]\text{A})_2\text{K}(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot [\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_n \cdot 12n\text{H}_2\text{O}$ (**13**), $\text{H}(\text{SC}[4]\text{A}) \cdot [\text{Co}(\text{en})_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**14**), $\text{H}_4[(\text{SC}[4]\text{A})\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_3]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**15**), $\{(\text{SC}[4]\text{A})[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_4]_2\} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**16**), $[\text{H}(\text{SC}[4]\text{A})]_2 \cdot [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot [\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_4]_2 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (**17**), $[(\text{SC}[4]\text{A})_2[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_4]_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**18**), $\{[\text{H}(\text{SC}[4]\text{A})]_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\} \cdot (\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**19**), $[(2,2'\text{-bpy})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot [(\text{SC}[4]\text{A})(2,2'\text{-bpy})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 8n\text{H}_2\text{O}$ (**20**) and $[(\text{SC}[4]\text{A})(2,2'\text{-bpy})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot [(2,2'\text{-bpy})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot 6n\text{H}_2\text{O}$ (**21**). The inclusion and self-assembly properties of 4-sulfocalix[4]arene were investigated by these complexes crystal structures.

3) Two novel macrocycles interplay with macrocycles supramolecular forms, in which 4-sulfocalix[4]arene and 4-sulfocalix[6]arene interact with cucurbit[6]uril respectively, namely, $\text{Q6}@\text{SC}[4]\text{A} \cdot 0.5\text{HCl} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ (**22**) and $(0.5\text{Q6})_2@\text{SC}[6]\text{A} \cdot 6\text{NH}_4 \cdot 35.5\text{H}_2\text{O}$ (**23**) were synthesized and structurally characterized. The present structures are the striking example of the supramolecular lock/key recognition interactions and the size–shape complementarity between 4-sulfocalix[4,6]arene and cucurbit[6]uril that allows the formation of an efficiently packed two-component system.

Keywords: 4-sulfocalix[n]arene; supramolecular chemistry; self-assembly.

第一章 前言

1.1 超分子化学简介

1987 年 Nobel 化学奖授予了 C. J. Pedersen、D. J. Cram 和 J. -M Lehn 标志着化学的发展进入了一个新的时代,发轫于 Pedersen 对冠醚的基本性发现^[1]而分别由 Cram 和 Lehn 发展起来的主-客体化学^[2]、超分子化学^[3, 4]的重要意义也因此才被人们真正认识到。对以非共价键弱相互作用力键合起来的复杂有序且具有特定功能的分子集合体,即超分子化学的研究,可以说是共价键分子化学的一次升华、一次质的超越,被称为是“超越分子概念的化学”,它不仅在材料科学和信息科学,而且在生命科学中也均具有重要的理论意义和潜在的广阔应用前景。例如,小分子和生物大分子之间高度特异的识别在生命过程中的调控、生物体内反应、输送和生物体中受体-底物相互作用等,从化学角度看,其基本现象都是分子间的相互作用。

超分子化学是基于分子间的非共价键相互作用而形成分子聚集体的化学。不同于基于原子构建分子的传统分子化学,超分子化学是分子以上层次的化学,它主要研究两个或多个分子通过分子之间的非共价键弱相互作用,如氢键、范德华力、偶极/偶极相互作用、亲水/疏水相互作用以及它们之间的协同作用而生成的分子聚集体的结构与功能。超分子化学的出现使得科学家们的研究领域从单个分子拓宽至分子的组装体。

超分子化学涉及的核心问题是各种弱相互作用的方向性和选择性如何决定分子间的识别及分子的组装性质。其中包括更基本的科学问题,如弱相互作用的本质是什么以及它们之间的协同效应如何进行等等。

分子识别这一概念最初是被有机化学家和生物化学家用来在分子水平上研究生物体系中的化学问题而提出。人们从酶与核酸的研究认识到生化系统巧妙的特异性,开始设计和合成一些比较简单的分子来模拟天然化合物的性质。在这些底物(主体)与受体(客体)结合的超分子体系中,维系分子之间作用力是几种弱相互作用力的协同作用,其强度不次于化学键,而发生在分子之间的选择性结合过程为分子识别,发生在实体局部之间称之为位点识别,它们既是分子组装体信息处理的基础,又是组装高级结构的重要途径之一。因此,分子识别是超分子化学

的核心研究内容之一。所谓分子识别即是指主体(受体)对客体(底物)选择性结合并产生某种特定功能的过程。它们不是靠传统的共价键力,而是靠称为非共价键力的分子间的作用力,如范德华力(包括离子-偶极、偶极-偶极和偶极-诱导偶极相互作用)、疏水相互作用和氢键等。分子识别主要可分为对离子客体的识别和对分子客体的识别,而以人工合成受体的分子识别主要包括冠醚、穴醚、臂式冠醚、双冠醚、环糊精、化学修饰环糊精、桥联环糊精、杯芳烃、环番、卟啉、瓜环等大环主体化合物选择性键合客体(离子或分子)形成超分子体系的过程。

在讨论分子组装时,涉及两个基本概念:组织和自组织。组织就是一个系统的要素按着特定的指令,形成特定的结构或功能的过程;而自组织是指系统的要素按彼此的相干性、协同性或某种默契形成特定结构与功能的过程。组织和自组织的区别在于有无外界特定干预或信息来源的不同,自组织不是按系统内部或外部的指令完成的,而是根据事物运动变化的规律和特定条件完成的。超分子化学的重要目标是研究组装过程以及组装体,并且通过分子组装形成超分子功能体系。

生物的奥秘和神奇不是由于特殊的结合力和特殊的分子与其体系,而是在于特殊的组装体之中,这种通过组装所形成的稳定结构共有一些根据其个别组件的特征无法预测的新特性。天然体系所具有的自组装性、应答性、协同性与再生性,也正是人工体系所追求的目标。因为大自然并没有穷尽化学的所有可能性,我们可以依照自然法则去开发与创造具有新的功能且能与天然体系媲美甚至优于天然体系的人工体系,如超分子功能材料及智能器件、分子器件与机器、DNA芯片、导向及程控药物释放与催化抗体、高选择性催化剂等等,以实现认识自然和改造自然的目的。

1.2 杯芳烃概述

冠醚化学和环糊精化学一起开辟了超分子化学这一新兴研究领域,在分子识别的基础上形成主-客体配合物是超分子体系的基本特征,冠醚和环糊精作为主-客体化学最具代表性的两类主体化合物在基础研究和应用研究领域都取得了令人瞩目的成果,分别代表了第一代和第二代超分子主体化合物。近些年来,杯芳烃这一类“新型”的具有独特空穴结构的大环化合物,在超分子化学研究方面

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库